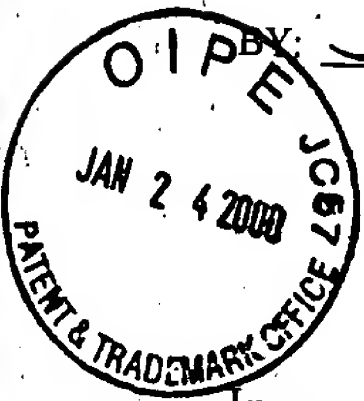


I HEREBY CERTIFY THAT THIS CORRESPONDENCE IS BEING DEPOSITED WITH THE UNITED STATES POSTAL SERVICE AS FIRST CLASS MAIL IN AN ENVELOPE ADDRESSED TO: ASSISTANT COMMISSIONER FOR PATENTS, WASHINGTON, D.C. 20231, ON THE DATE INDICATED BELOW.

GP1724  
#3



BY: Sheila M. Cogan

DATE: January 19, 2000

PATENT

**IN THE UNITED STATES PATENT AND TRADEMARK OFFICE**

In re: Patent Application of Kiyoshi Taguchi, et al. : Group Art Unit: 1724  
Appln. No.: 09/357,507 : Examiner (Not Yet Assigned)  
Filed: July 20, 1999  
For: HYDROGEN PURIFYING APPARATUS : Attorney Docket No. 10059-286 (P20931-01)

**CLAIM OF FOREIGN PRIORITY AND TRANSMITTAL OF PRIORITY DOCUMENT**

Applicants hereby claim the right of foreign priority under 35 U.S.C. Section 119 for the above-identified patent application. The claim of foreign priority is based upon the following two applications:

1. Japanese Application No. 10-213684, filed in Japan on July 29, 1998.
2. Japanese Application No. 11-102608, filed in Japan on April 9, 1999.

The benefits of these dates are claimed.

Submitted herewith are certified copies of Japanese Application No. 10-213684 and Japanese Application No. 11-102608. It is submitted that these documents complete the requirements of 35 U.S.C. Section 119, and benefit of the foreign priority is respectfully requested.

Respectfully submitted,

Kiyoshi Taguchi, et al.

January 19, 2000  
(Date)

By:

William W. Schwarze

William W. Schwarze  
Registration No. 25,918  
AKIN, GUMP, STRAUSS, HAUER & FELD, L.L.P.  
One Commerce Square  
2005 Market Street - Suite 2200  
Philadelphia, PA 19103  
Telephone: (215) 965-1270  
Facsimile: (215) 965-1200  
E-Mail: wschwarze@akingump.com

WWS/sc  
Enclosure  
34053 v1

RECEIVED  
JAN 20 2000  
TO: 10059-286



日 本 国 特 許 庁  
PATENT OFFICE  
JAPANESE GOVERNMENT

別紙添付の書類に記載されている事項は下記の出願書類に記載されている事項と同一であることを証明する。

This is to certify that the annexed is a true copy of the following application as filed with this Office.

出 願 年 月 日  
Date of Application:

1998年 7月29日

出 願 番 号  
Application Number:

平成10年特許願第213684号

出 願 人  
Applicant(s):

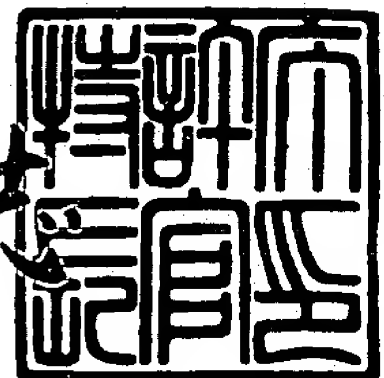
松下電器産業株式会社

RECEIVED  
JAN 28 2000  
TC 1700 MAIL ROOM

1999年 6月28日

特 許 庁 長 官  
Commissioner,  
Patent Office

伴 佐 山 建 志



出証番号 出証特平11-3045673

【書類名】 特許願

【整理番号】 2033700081

【提出日】 平成10年 7月29日

【あて先】 特許庁長官殿

【国際特許分類】 C01B 3/58

【発明の名称】 水素精製装置

【請求項の数】 13

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

    【氏名】 田口 清

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

    【氏名】 富澤 猛

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

    【氏名】 鶴飼 邦弘

【発明者】

    【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真 1 0 0 6 番地 松下電器産業株式  
会社内

    【氏名】 本田 公康

【特許出願人】

    【識別番号】 000005821

    【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】

    【識別番号】 100078204

    【弁理士】

【氏名又は名称】 滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】 100097445

【弁理士】

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

【手数料の表示】

【予納台帳番号】 011305

【納付金額】 21,000円

【提出物件の目録】

【物件名】 明細書 1

【物件名】 図面 1

【物件名】 要約書 1

【包括委任状番号】 9702380

【プルーフの要否】 要

【書類名】 明細書

【発明の名称】 水素精製装置

【特許請求の範囲】

【請求項 1】 水素ガスを主成分とし二酸化炭素と一酸化炭素とを含有する改質ガスの供給部と、酸素含有ガスの供給部と、前記改質ガスの供給部と前記酸素含有ガスの供給部との下流側に具備した触媒体と、前記改質ガスの流れ方向に対して前記触媒体の上流側に備えた前記触媒体もしくは前記改質ガスを冷却する冷却手段と、前記触媒体の下流部を加熱する加熱手段とを有することを特徴とする水素精製装置。

【請求項 2】 触媒体は、上流側と下流側とを別種の触媒で構成し、下流側の触媒が上流側の触媒よりも低温で活性を有することを特徴とする請求項 1 記載の水素精製装置。

【請求項 3】 触媒体を複数箇所に配列し、前記触媒体に対し、空気供給部を個々に設置したことを特徴とする請求項 1 または 2 記載の水素精製装置。

【請求項 4】 触媒体は、ハニカム構造もしくは連通孔を有する発泡体構造の担体基材に触媒を担持したことを特徴とする請求項 1、2 または 3 記載の水素精製装置。

【請求項 5】 担体基材は、金属基材であることを特徴とする請求項 4 記載の水素精製装置。

【請求項 6】 加熱手段は、改質ガス中の一酸化炭素、水素、及び酸素含有ガス中の酸素との反応熱を用いることを特徴とする請求項 1、2、3、4 または 5 記載の水素精製装置。

【請求項 7】 触媒体の下流部温度を上流部よりも高温にすることを特徴とする請求項 1、2、3、4、5 または 6 記載の水素精製装置。

【請求項 8】 酸素含有ガスの供給量を、触媒体の温度上昇に対応して変化させることを特徴とする請求項 7 記載の水素精製装置。

【請求項 9】 触媒体を反応室内に設置し、前記触媒体とは隔壁を介して近接もしくは密着した場所に改質ガス流路を設置し、冷却手段を通過する前の改質ガスを、前記触媒体の下流部の加熱に用いることを特徴とする請求項 1、2、3、

4 または 5 記載の水素精製装置。

【請求項 10】 触媒体を通過する改質ガスと、冷却手段を通過する前の前記改質ガスの流れが互いに対向する構成とした請求項 9 記載の水素精製装置。

【請求項 11】 触媒体を通過する前の改質ガス流路の外周部に、反応室を設置したことを特徴とする請求項 9 または 10 記載の水素精製装置。

【請求項 12】 管状構造を有する反応室内部に触媒体を設置し、前記反応室の外周部に、冷却手段を通過する前の改質ガスの流路を設置したことを特徴とする請求項 10 または 11 記載の水素精製装置。

【請求項 13】 複数の反応室を並列に接続したことを特徴とする請求項 12 記載の水素精製装置。

【発明の詳細な説明】

【0001】

【発明の属する技術分野】

本発明は、燃料電池等の燃料に用いる水素を主成分とし、二酸化炭素と微量の一酸化炭素を含有する改質ガス中の一酸化炭素除去する水素精製装置に関する。

【0002】

【従来の技術】

燃料電池は水素源として、炭化水素もしくはアルコールの改質によって得られる改質ガスを用いる。燃料電池のうち、100℃以下の低温で動作する固体高分子型燃料電池は、電極に用いる白金触媒が改質ガスに含まれる一酸化炭素によって被毒される。白金触媒が被毒されると、燃料電池の発電効率が著しく低下するため、一酸化炭素を100ppm以下、好ましくは10ppm以下に除去する必要がある。そこで改質ガスに酸素含有ガスを混合し、一酸化炭素を選択的に酸化する触媒を用い、大過剰の水素中に含まれる微量の一酸化炭素を除去する方法がとられる。一酸化炭素を効率よく除去するためには、触媒を最適温度に保持する必要があるが、改質ガスは一酸化炭素選択酸化反応の最適温度よりも高温であるため、通常、一酸化炭素を選択酸化する触媒に供給する前に冷却し、最適温度に調節する必要があった。

【0003】

## 【発明が解決しようとする課題】

改質ガス中の一酸化炭素を選択酸化する反応では、酸素量を一酸化炭素量と同じか数倍程度とする。このとき、改質ガス中に多量に存在する水素の酸化に、酸素が消費されてしまうと、酸素不足の分だけ一酸化炭素が反応せずに排出される。このとき、反応温度が低温になるほど一酸化炭素の酸化に使用される酸素の割合は高くなる。しかし、一酸化炭素の酸化が可能な触媒活性化温度以下になると、一酸化炭素が反応せずに排出される。そこで、一酸化炭素が反応し、かつ水素の反応があまり起こらない温度領域に触媒温度を制御する必要がある。

## 【0004】

最も一酸化炭素を効率よく酸化できる温度は、一酸化炭素の反応が起こる低温限界の温度である。しかし、一酸化炭素の選択酸化触媒の温度制御を、供給する改質ガスもしくは触媒体の冷却のみで制御した場合、わずかに温度が低下しただけで、膨大な一酸化炭素が排出される。このため、改質ガスの流量や触媒体の温度変動を考慮して、低温限界よりも数℃から数十℃程度高い温度領域で制御する。これにより従来の方法では、一酸化炭素酸化の選択率が低いものであった。

## 【0005】

## 【課題を解決するための手段】

本発明はこのような水素精製装置の課題を考慮し、一酸化炭素を高い選択率で酸化除去でき、かつ温度制御が容易で安定に動作する水素精製装置を提供することを目的とする。そのため、本発明の水素精製装置は、水素ガスを主成分とし二酸化炭素と一酸化炭素とを含有する改質ガスの供給部と、酸素含有ガスの供給部と、前記改質ガスの供給部と前記酸素含有ガスの供給部との下流側に具備した触媒体と、前記改質ガスの流れ方向に対して前記触媒体の上流側に備えた前記触媒体もしくは前記改質ガスを冷却する冷却手段と、前記触媒体の下流部を加熱する加熱手段とを有することを特徴とする水。

## 【0006】

このとき、触媒体は、上流側と下流側とを別種の触媒で構成し、下流側の触媒が上流側の触媒よりも低温で活性を有することが有効である。

## 【0007】

また、触媒体を複数箇所に配列し、前記触媒体に対し、空気供給部を個々に設置したことが有効である。

【0008】

また、触媒体は、ハニカム構造もしくは連通孔を有する発泡体構造の担体基材に触媒を担持したことが有用である。

【0009】

このとき、担体基材は、金属基材であることが有用である。

また、加熱手段は、改質ガス中の一酸化炭素、水素、及び酸素含有ガス中の酸素との反応熱を用いることが有効である。

【0010】

このとき、触媒体の下流部温度を上流部よりも高温にすることが有効である。

また、酸素含有ガスの供給量を、触媒体の温度上昇に対応して変化させることが有効である。

【0011】

また、触媒体を反応室内に設置し、前記触媒体とは隔壁を介して近接もしくは密着した場所に改質ガス流路を設置し、冷却手段を通過する前の改質ガスを、前記触媒体の下流部の加熱に用いることが有効である。

【0012】

このとき、触媒体を通過する改質ガスと、冷却手段を通過する前の前記改質ガスの流れが互いに対向する構成とした。

【0013】

また、触媒体を通過する前の改質ガス流路の外周部に、反応室を設置したことを特徴とする。

【0014】

さらに、管状構造を有する反応室内部に触媒体を設置し、前記反応室の外周部に、冷却手段を通過する前の改質ガスの流路を設置したことを特徴とする。

【0015】

また、複数の反応室を並列に接続したことを特徴とする。

【0016】



【実施の形態】

上記の課題を解決するために、本発明の水素精製装置では、改質ガスの流れ方向に対して触媒体の上流側に触媒体もしくは改質ガスを冷却する手段を備えるとともに、触媒体の下流部を加熱する手段を有することを特徴としている。また、触媒体下流部の加熱に一酸化炭素と水素の酸化熱、もしくは冷却前の改質ガスを加熱に用いることを特徴としている。

【0017】

本発明によると、一酸化炭素選択酸化触媒を安定して動作させることができるとともに、温度制御が著しく容易になる。

【0018】

以下、本発明の実施の形態について、図面を参照して説明する。

(実施の形態1)

図1は本発明の第1の実施の形態である水素精製装置の構成略図である。図1において、1は触媒体、2は改質ガス入口、3は空気供給管、4は空気流量制御弁、5は冷却水供給管、6は冷却水量制御弁、7は熱交換器、8は加熱用ヒーター、9は反応室、10は改質ガス出口である。

【0019】

次に本実施の形態の動作と特性について説明する。燃料を水蒸気改質した場合、一酸化炭素濃度は反応温度が高くなるほど上昇する。メタノールの様に300℃以下で改質する場合には、一酸化炭素濃度は1%程度となるため、改質ガスを直接改質ガス入口2から導入する。一方、反応に600℃程度の温度を要するメタン、もしくは天然ガスの改質ガスは、水性ガスシフト反応の平衡から一酸化炭素を10%以上も含んでいるため、変成触媒により水蒸気と反応させ二酸化炭素と水素に転換し、このように一酸化炭素濃度を1%以下に低減してから、改質ガス入口2から導入する。

【0020】

改質ガス中の一酸化炭素を酸化するためには、空気供給管3より空気を導入し、触媒体1で反応させる。空気量が少ないと一酸化炭素が充分反応せず、逆に空気量が多いと水素の消費量が多くなるため、体積比で一酸化炭素の1～3倍の酸

素が含まれるように、空気流量制御弁 4 で供給する空気量を調節する。空気を混合した改質ガスは熱交換器 7 で触媒の活性化温度すなわち一酸化炭素への触媒活性が急減し始める温度、もしくはそれ以下まで冷却され、触媒体 1 に供給される。

#### 【0021】

ここで、触媒体 1 には、白金をアルミナに担持したものをセラミックハニカムにコーティングして用いており、図 2 の様な特性を示す。すなわち、改質ガス中の一酸化炭素は水素よりも低温で反応するため、触媒温度を低温にするほど排出される一酸化炭素濃度が低下する。さらに温度を低下させると、触媒の活性化温度を下回るため、一酸化炭素も反応しなくなり、排出される一酸化炭素濃度は急増する。

#### 【0022】

触媒体 1 の上流部を熱交換器 7 の冷却作用で触媒の活性化温度付近、もしくは活性化温度以下になるようにしており、下流部に行くに従って温度が上昇するように触媒体 1 の温度を制御してあるため、触媒体 1 上に、一酸化炭素が最も効率よく反応する温度の帯域を作ることができる。こうして、固体高分子型燃料電池の特性を低下させない濃度である数 ppm レベルまで改質ガス中の一酸化炭素を低減することができる。このとき、改質ガスや冷却装置に多少の温度変動があっても一酸化炭素が最も効率よく反応する温度の帯域の位置が上流側もしくは下流側に移動するだけで、安定に一酸化炭素を除去することができる。

#### 【0023】

本実施の形態では、酸素含有ガスとして空気を用いたが、純酸素を用いると改質ガスの水素濃度の低下が窒素を含まない分だけ緩和され、後に接続する燃料電池の発電効率は上昇する。しかしながら、通常空気を用いた方がコスト的には有利である。

#### 【0024】

また、本例では触媒体 1 の加熱に電気ヒーターを用いたが、一酸化炭素、及び水素の酸化熱を用いて、触媒体 1 の下流部の加熱手段としてもよい。触媒体 1 を通過する改質ガスの流量、空気の割合を調節し、一酸化炭素と水素の酸化熱を用

いることによって、電気ヒーターなどを用いることなく、もしくは最小限のヒーター加熱で、触媒体1の温度分布を最適にすることができる。

## 【0025】

また、空気量に比例して、CO、水素の酸化熱が増えるので、空気量を調節することで、触媒体1の温度を適切な状態に保つこともでき、この方法で、より安定に触媒体1を機能させることができる。

## 【0026】

また、触媒体1の担体基材にコーゼライトハニカムを用いたが、金属基材を用いてもよい。担体基材に金属基材を用いることによって、反応熱を速やかに逃がすことができるため、一酸化炭素と水素の酸化熱による温度上昇の抑制が可能である。従って、触媒体1の単位体積あたりの改質ガス処理量を上げることができるとともに、負荷変動による反応熱増減の影響も緩和され、安定な特性が得られる。

## 【0027】

## (実施の形態2)

本発明の第2の実施の形態について説明する。本例の水素精製装置は図3に示すように、管状の反応室18の内部にハニカム形状の触媒体11を設置し、反応室18の外側に改質ガスの流路を設け、触媒体11の下流部と接する改質ガス流路の壁面には熱交換用フィン20が設けてあるものであり、作用効果の大部分は実施の形態1と類似である。したがって異なる点を中心に本例を説明する。

## 【0028】

図3は本例の断面構成図である。触媒体11の下流部の周囲側壁に近接して熱交換用フィン20を設けることにより、触媒体11の下流部を加熱することができる。するとともに、改質ガスを冷却でき、熱交換器17での冷却が容易になる。また、改質ガスの流路が触媒体11を保温するため、触媒体11の中心部と外周部の温度分布が均一化され、効率よく一酸化炭素の酸化を行うことができる。また、触媒体11を通過する改質ガスと、熱交換器17を通過する前の改質ガスの流れが対向するように構成しているため、高温の改質ガスが触媒体1の下流部と熱交換し、冷却された改質ガスが触媒体上流部の側面を通過するため、触媒体1の上

流部温度を低く、下流部温度を高くでき、一酸化炭素の選択酸化に対して最適な温度分布にすることができる。

【0029】

本例では、反応室18が1本である例を示したが、反応室18を複数設けることもできる。反応室18を複数設けることによって、改質ガスとの熱交換の効率を高めることができ、また、大容量化にも対応できるものである。

【0030】

(実施の形態3)

本発明の第3の実施の形態である水素精製装置について説明する。本例は図4に示すように、管状の改質ガス流路の外周に反応室28を設け、反応室28の内部にハニカム形状の触媒体21を設置し、触媒体21の下流部と接する改質ガス流路の壁面には熱交換用フィン30が設けてあるものであり、作用効果の大部分は実施の形態2と類似である。したがって異なる点を中心に本例を説明する。

【0031】

図4は本例の水素精製装置の断面構成図である。触媒体21の下流部と近接する改質ガス流路の壁面に熱交換用フィン30を設けることにより、触媒体21の下流部を加熱することができるとともに、改質ガスを冷却でき、熱交換器27での冷却が容易になる。また、改質ガスの流量を大きくする場合など、一酸化炭素と水素の酸化熱による温度上昇が大きい場合には、時として熱交換器による冷却だけでは不足する場合がある。反応室38の外周部から放熱させる構成とすることにより、触媒体21の温度上昇を抑制することができるため、改質ガスの流量を増加させて負荷を大きくした場合にも対応できるものである。

【0032】

(実施の形態4)

本発明の第4の実施の形態について説明する。本例の水素精製装置は図5に示すように、反応室40の内部にハニカム形状の第一触媒体31と、第一触媒体31の下流側に第二触媒体32を設置するものであり、作用効果の大部分は実施の形態1と類似である。したがって異なる点を中心に本実施の形態を説明する。

【0033】

図5は本実施例の水素精製装置の断面構成図である。一酸化炭素選択触媒は触媒に含まれる貴金属種、担体の種類などによって機能する温度領域が異なる。第一触媒体31には高温用触媒を用い、第二触媒体32には低温用触媒を用いる。具体的には第一触媒体31に白金をゼオライトに担持したものを用い、第二触媒体32に白金をアルミナに担持したものを用いた。

## 【0034】

図6に示したように、第一触媒体31に用いている高温用触媒は、高温では一酸化炭素を高選択率で酸化し、低温では反応せず一酸化炭素とともに未反応の酸素を通過させる。したがって、高温では第二触媒体32に酸素が供給されないため、全く反応に関与しない。一方、低温では一酸化炭素と酸素が第一触媒体31を通過するため、第二触媒体32が主に機能し一酸化炭素を除去することができる。また、第二触媒体32での反応熱によって、第一触媒体31の下流部を加熱でき、第一触媒体31の温度分布を最適な状態にすることができる。このように、異なった温度領域で機能する複数の触媒体を配列することにより、広い温度範囲で触媒体を機能させることができるものである。

## 【0035】

本例では、2個のハニカム形状の触媒体を配列した例を示したが、3個以上の触媒体を配列してもよい。数多くの触媒体を配列することにより、広い温度範囲で効率よく一酸化炭素を除去することができる。

## 【0036】

また、第一触媒体31と第二触媒体32を分離せず、一体化した構成にしてもよい。一体構成することにより、特にペレット状の触媒体を用いたときに、装置への組み込みが容易になる。

## 【0037】

また、第二触媒体32に一酸化炭素を水素と反応させてメタン化する触媒を用いてもよい。第一触媒体31で酸素をすべて消費する温度に制御した場合、残留した一酸化炭素は、酸素が無いため第二触媒体32で酸化することはできない。第二触媒体32に一酸化炭素をメタン化する触媒を用いることにより、一酸化炭素を水素と反応させてメタンに転換することができる。また、一酸化炭素のメタ

ン化反応は、一酸化炭素選択酸化反応よりも高温で進行しやすいため、本実施例のように第二触媒体の下流部に加熱用ヒーター 39 を設置することが好ましい。

## 【0038】

## (実施の形態 5)

本発明の第 5 の実施の形態について説明する。本例の水素精製装置は図 7 に示すように、反応室 62 の内部にハニカム形状の第一触媒体 51 と、第一触媒体 51 の下流側に第二触媒体 52 を設置し、第一触媒体 51 と第二触媒体 52 の間に第二空気供給管 55 を設置したものであり、作用効果の大部分は実施の形態 1 と類似である。したがって異なる点を中心に本実施例を説明する。

## 【0039】

図 7 は本例の水素精製装置の断面構成図である。第一触媒体 51 には低温用触媒を用い、第二触媒体 52 には高温用触媒を用いる。第一触媒体 51 で反応による温度上昇が大きい場合、時として一酸化炭素酸化の選択性が低下する。このため、第二触媒体 52 と第二空気供給管 55 を設け、第一空気供給管 54 からの第一触媒体 51 への空気供給を減らし、第一触媒体 51 での温度上昇を抑制する。これによって、効率よく一酸化炭素を除去することができる。

## 【0040】

大部分の一酸化炭素は第一触媒体 51 で除去できる。しかし、空気供給量を減らすことによって、排出される一酸化炭素濃度が、空気供給量を減らさない場合に比べて多少増加する。このため、第二触媒体 52 に残った一酸化炭素に対応する量の空気を供給し、残りの一酸化炭素を除去する。第一触媒体 51 で温度上昇が抑制された分だけ一酸化炭素酸化の選択率は向上するため、第一触媒体 51 と第二触媒体 52 に対する必要な空気の総量は減少する。また、第二触媒体 52 への酸素含有ガスの供給量が少なく、酸化熱による温度上昇が小さいため、第二触媒体 52 を最適温度に保つには、加熱用ヒーター 61 で加熱する。このようにして、効率よく安定に一酸化炭素を除去することができる。

## 【0041】

本例では、第一触媒体 51 に低温用触媒を用い、第二触媒体 52 に高温用触媒を用いたが、逆に第一触媒体 51 に高温用触媒を用い、第二触媒体 52 に低温用



触媒を用いてもよい。第一触媒体 51 に高温用触媒を用いることによって、熱交換器 60 における冷却負荷を減らすことができる。また、第二触媒体 52 に低温用触媒を用いることによって、第一触媒体 51 から第二触媒体 52 の間での放熱による温度低下が大きい場合でも、一酸化炭素を効率よく除去することができる。

## 【0042】

以上、本発明について、メタン改質ガス、及びメタノール改質ガスを用いた水素精製装置に実施した例で説明したが、本発明はこれに限定されるものではないことは勿論である。すなわち、以下のような場合も本発明に含まれる。

## 【0043】

本実施の形態では、プロパン、ブタンなど、他の気体系炭化水素燃料でも、ガソリン、灯油などの液体系炭化水素燃料の改質ガスでもよい。

## 【0044】

また、触媒体には、主として白金をアルミナに担持したものを触媒として用いたが、一酸化炭素に対して選択的に酸化反応を行うことができる触媒であれば、ロジウム、ルテニウムなど、他の貴金属や、これらを複合化させた触媒、またはペロブスカイト構造をもつ遷移金属複合酸化物などを用いてもかまわない。また、アルミナの代わりにシリカアルミナやゼオライトなどを用いてもかまわない。また、場合によっては一酸化炭素を選択的にメタン化する触媒を用いてもよい。

## 【0045】

また、触媒体 1 の形状はハニカム形状としたが、改質ガスが効率よく触媒に接触し、圧力損失があまり大きくならない形状であれば、球状でもペレット状のものでもよい。

## 【0046】

また、改質ガスの冷却には水を流通させて熱交換させる方法を用いたが、温度によって必要であれば沸点の高いエチレングリコールのようなオイル状物質、もしくはこれらの混合液を流通させてもかまわない。また、改質部へ供給する気体を用い、改質原料ガスの予熱に用いてもかまわない。

## 【0047】

## 【実施例】

## (実施例 1)

白金を担持したアルミナを直径 50 mm、長さ 100 mm のコージェライトハニカムにコーティングして触媒体 1 を作製した。この触媒体 1 を図 1 に示す水素精製装置の反応室 9 の中に設置し、一酸化炭素 1 %、二酸化炭素を 15 %、水蒸気 15 %、残りが水素である改質ガスを、改質ガス入口 2 より、毎分 10 リットルの流量で導入した。空気供給管からは、毎分 1 リットルの空気を供給した。この空気を混合させた改質ガスを、中に水を流通させた熱交換器 7 で 100℃まで低下させ、触媒体 1 で反応させた。触媒体 1 の下流側は加熱用ヒーター 8 を用いて、150℃となるように設定した。触媒体 1 の温度分布を測定すると、上流部から下流部にかけて、ほぼ直線的に温度が上昇していた。触媒体 1 通過後の改質ガス出口 10 から排出される改質ガスの組成をガスクロマトグラフィで測定したところ、一酸化炭素濃度は 5 ppm であった。また、熱交換器 7 の中を流れる水の流量を変え、改質ガス温度を 90℃、80℃と変化させたところ、一酸化炭素濃度はそれぞれ 6 ppm、9 ppm となった。また、加熱ヒーター 8 の設定温度を変え、触媒体 1 下流部の温度を 140℃、160℃にしたところ、一酸化炭素濃度はそれぞれ 4 ppm、9 ppm となった。

## 【0048】

## (実施例 2)

実施例 1 で作製した触媒体を図 3 に示す反応室 18 内に設置し、改質ガスを改質ガス入口 12 より導入した。改質ガス入口 12 での改質ガス温度を測定したところ、200℃であった。熱交換用フィン 20 を通じて加熱された触媒体 11 下流部の温度を測定したところ、150℃であった。熱交換器 17 で改質ガスを 100℃まで低下させ、触媒体 11 で反応させたところ、一酸化炭素濃度は 5 ppm であった。

## 【0049】

## (実施例 3)

図 4 に示すように、直径 100 mm、長さ 100 mm のコージェライトハニカムの中心に直径 80 mm の穴をくりぬいたものに、実施例 1 と同じく触媒をコー



ティングし、触媒体 21 を作製した。熱交換用フィン 30 を通じて加熱された触媒体 11 下流部の温度を測定したところ、150℃であった。熱交換器 27 で改質ガスを 100℃まで低下させ、触媒体 21 で反応させたところ、一酸化炭素濃度は 4 ppm であった。

【0050】

(実施例 4)

白金を担持したモルデナイトを直径 50 mm、長さ 50 mm のコージェライトハニカムにコーティングして第一触媒体 31、白金を担持したアルミナを直径 50 mm、長さ 50 mm のコージェライトハニカムにコーティングして第二触媒体 32 をそれぞれ作製した。この第一触媒体 31、第二触媒体 32 をそれぞれ図 5 に示すように反応室 40 内に設置した。改質ガスは熱交換器 38 で 140℃まで冷却し、第二触媒体 32 の下流部を 160℃になるように加熱用ヒーター 39 で制御した。第一触媒体 31 の下流部の温度を測定すると 150℃であった。改質ガス出口 41 の一酸化炭素濃度を測定したところ、1 ppm であった。

【0051】

(実施例 5)

白金を担持したモルデナイトを直径 50 mm、長さ 50 mm のコージェライトハニカムにコーティングして第一触媒体 51、白金を担持したアルミナを直径 50 mm、長さ 50 mm のコージェライトハニカムにコーティングして第二触媒体 52 をそれぞれ作製した。この第一触媒体 51、第二触媒体 52 をそれぞれ図 7 に示すように反応室 62 内に設置した。改質ガスは熱交換器 60 で 150℃まで冷却し、第二触媒体 52 の下流部を 130℃になるように加熱用ヒーター 61 で制御した。第一触媒体 51 の下流部の温度は測定すると 140℃、第二触媒体上流部の温度は 100℃であった。改質ガス出口 63 の一酸化炭素濃度を測定したところ、2 ppm であった。

【0052】

(比較例 1)

実施例 1 において、加熱ヒーター 8 を取り去り、同じく改質ガスを改質ガス入口 2 より導入した。熱交換器 7 によって改質ガス温度を 100℃まで低下させ、

触媒体 1 で反応させた。触媒体 1 の温度分布を測定したところ、上流部が 100℃ で下流に行くに従って直線的に温度が低下し、最下流部温度は 90℃ であった。触媒体 1 通過後の改質ガス出口 10 から排出される改質ガスの組成をガスクロマトグラフィで測定したところ、2000 ppm であった。また、熱交換器 7 の中を流れる水の流量を変え、改質ガス温度を 90℃、110℃、120℃ と変化させたところ、一酸化炭素濃度はそれぞれ 5000 ppm、200 ppm、500 ppm となった。

【0053】

(比較例 2)

実施例 5 において、加熱用ヒーター 61 を取り外したところ、第一触媒体 51 の下流部の温度は測定すると 140℃、第二触媒体 52 上流部の温度は 100℃、第二触媒体 52 下流部の温度は 90℃ であった。改質ガス出口 63 の一酸化炭素濃度を測定したところ、500 ppm であった。

【0054】

【発明の効果】

以上述べたところから明らかなように、本発明によると、一酸化炭素選択酸化触媒を安定して動作させることができるとともに、温度制御が著しく容易になる。

【図面の簡単な説明】

【図 1】

本発明の第 1 の実施の形態である水素精製装置の断面構成を示した図

【図 2】

本発明の第 1 の実施の形態である水素精製装置における一酸化炭素選択酸化触媒の作動温度と触媒通過後の一酸化炭素濃度の関係を示した図

【図 3】

本発明の第 2 の実施の形態である水素精製装置の断面構成を示した図

【図 4】

本発明の第 3 の実施の形態である水素精製装置の断面構成を示した図

【図 5】

本発明の第4の実施の形態である水素精製装置の断面構成を示した図

【図6】

本発明の第4の実施の形態である水素精製装置における高温用触媒と低温用触媒の作動特性を示した図

【図7】

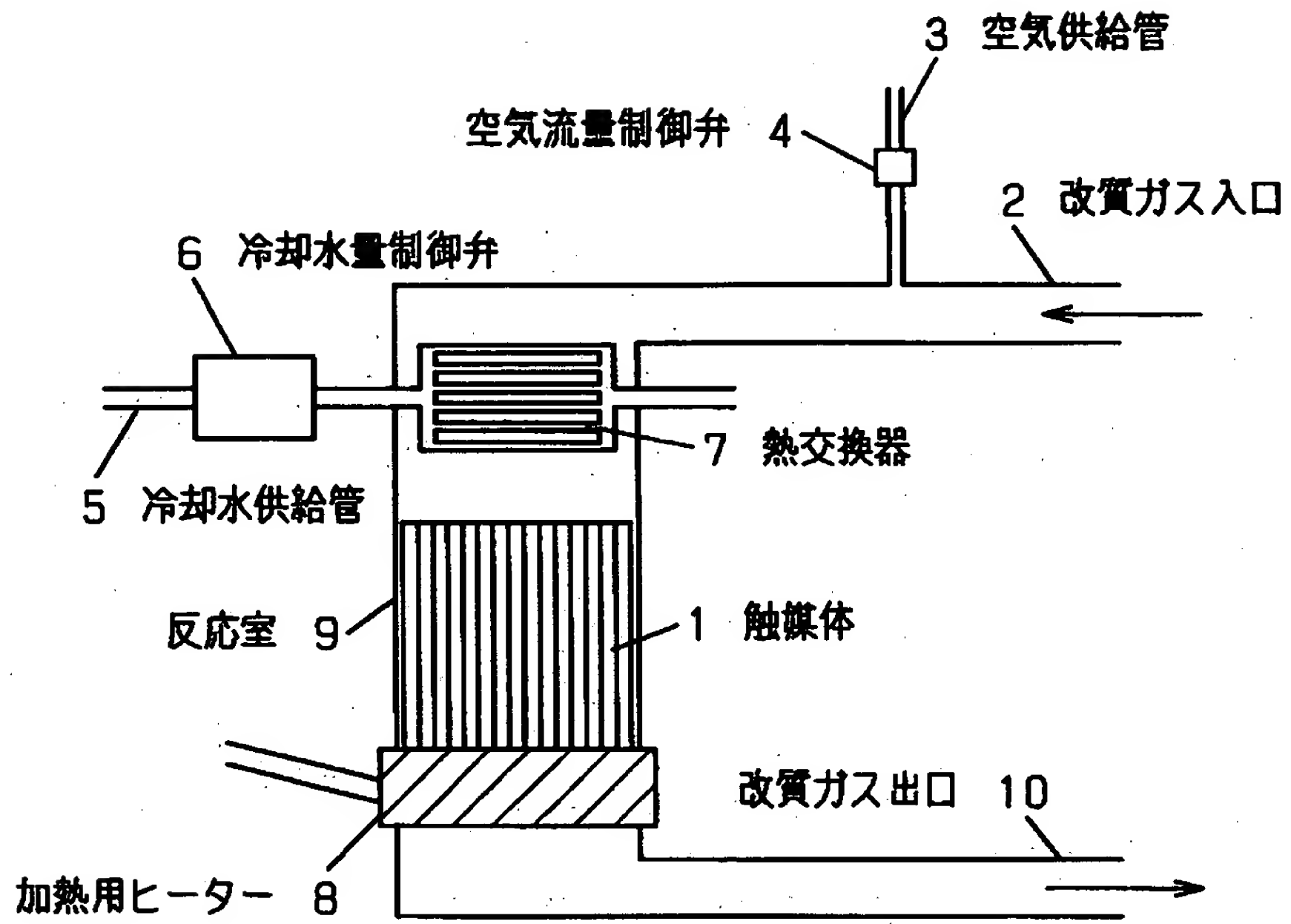
本発明の第5の実施の形態である水素精製装置の断面構成を示した図

【符号の説明】

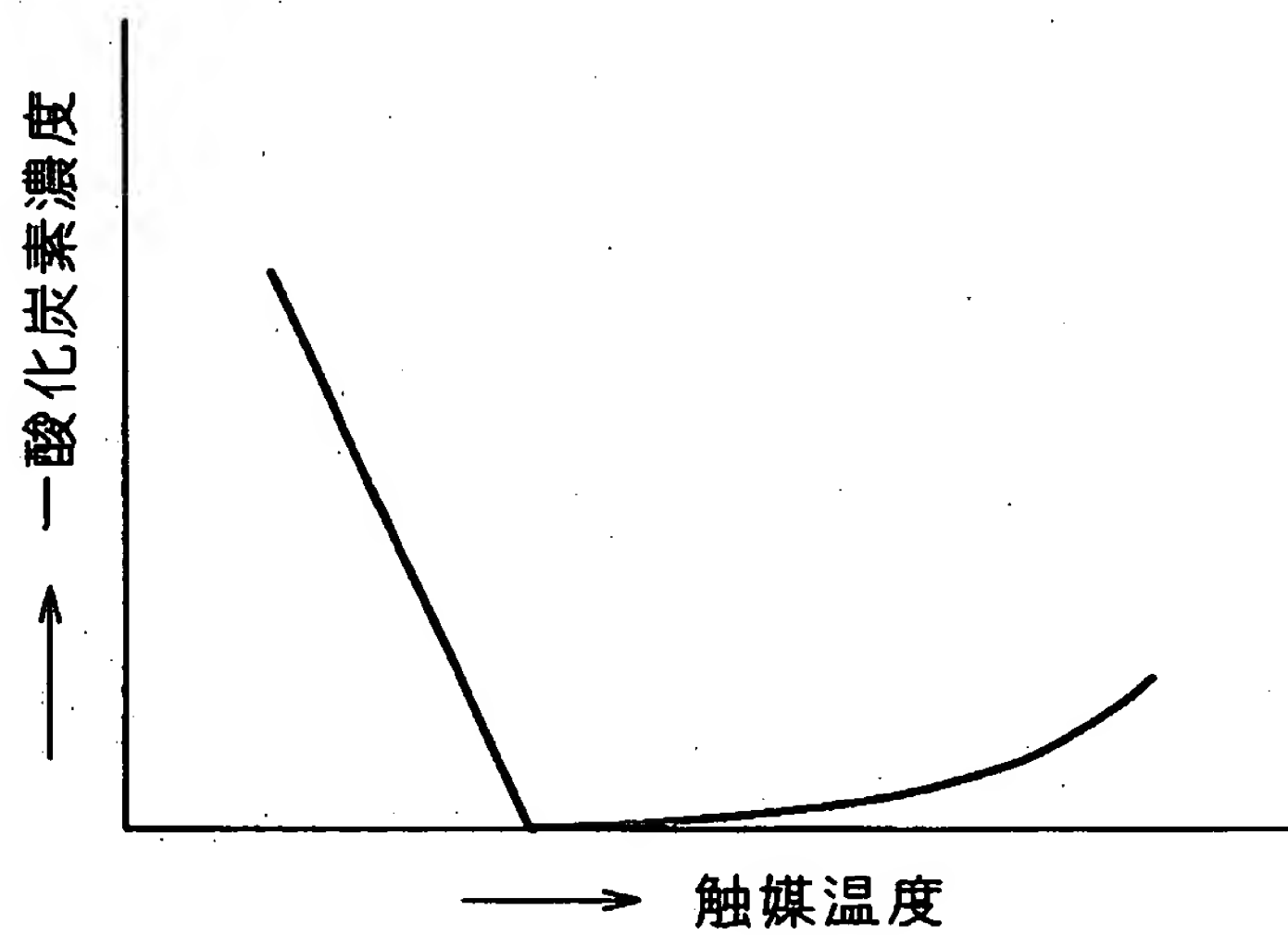
- 1, 11, 21 触媒体
- 2, 12, 22, 33, 53 改質ガス入口
- 3, 13, 23, 34 空気供給管
- 4, 14, 24, 35 空気流量制御弁
- 5, 15, 25, 36, 58 冷却水供給管
- 6, 16, 26, 37, 59 冷却水量制御弁
- 7, 17, 27, 38, 60 熱交換器
- 8, 39, 61 加熱用ヒーター
- 9, 18, 28, 40, 62 反応室
- 10, 19, 29, 41, 63 改質ガス出口
- 20, 30 熱交換用フィン
- 31, 51 第一触媒体
- 32, 52 第二触媒体
- 54 第一空気供給管
- 55 第二空気供給管
- 56 空気流量第一制御弁
- 57 空気流量第二制御弁

【書類名】 図面

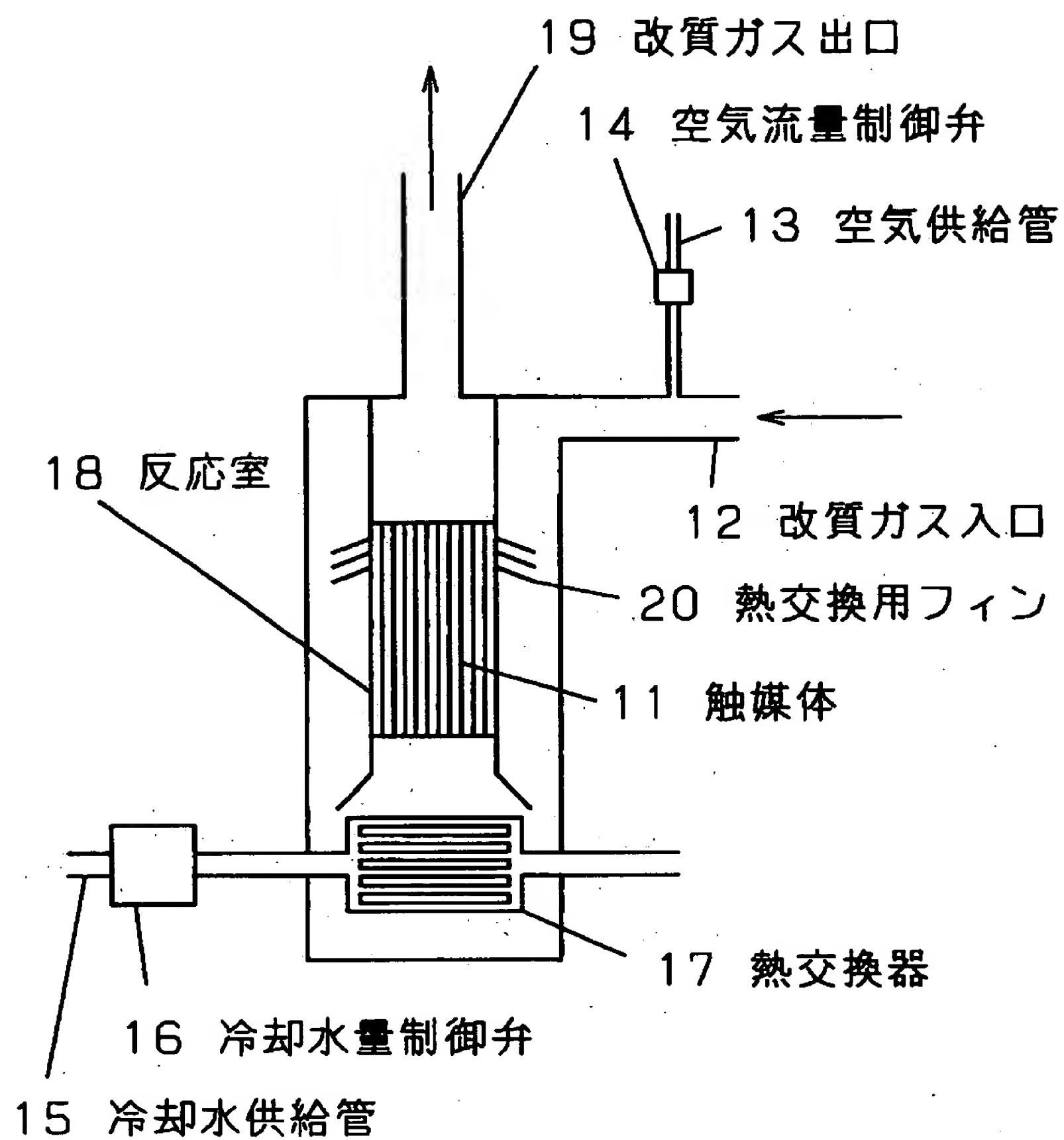
【図 1】



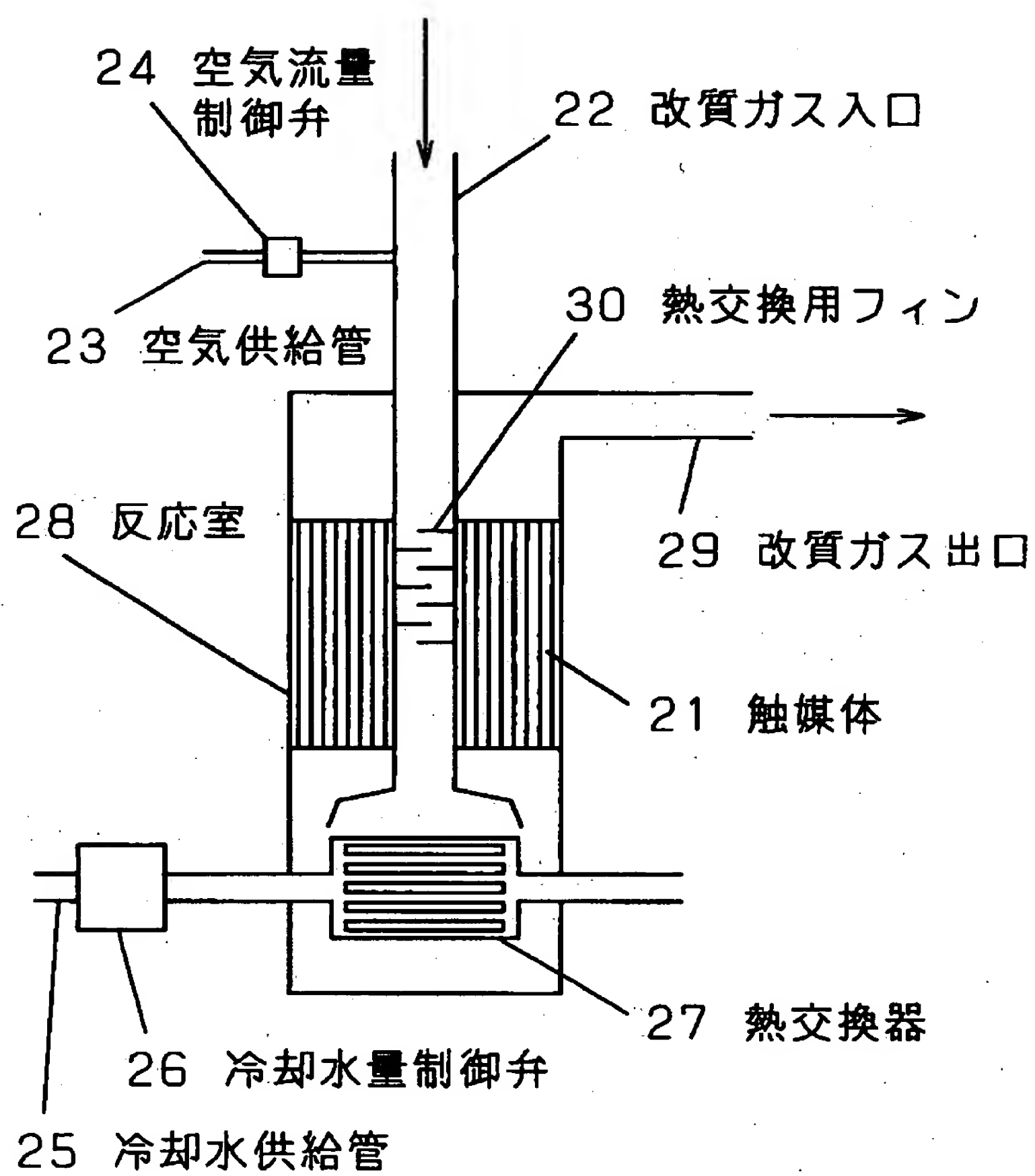
【図 2】



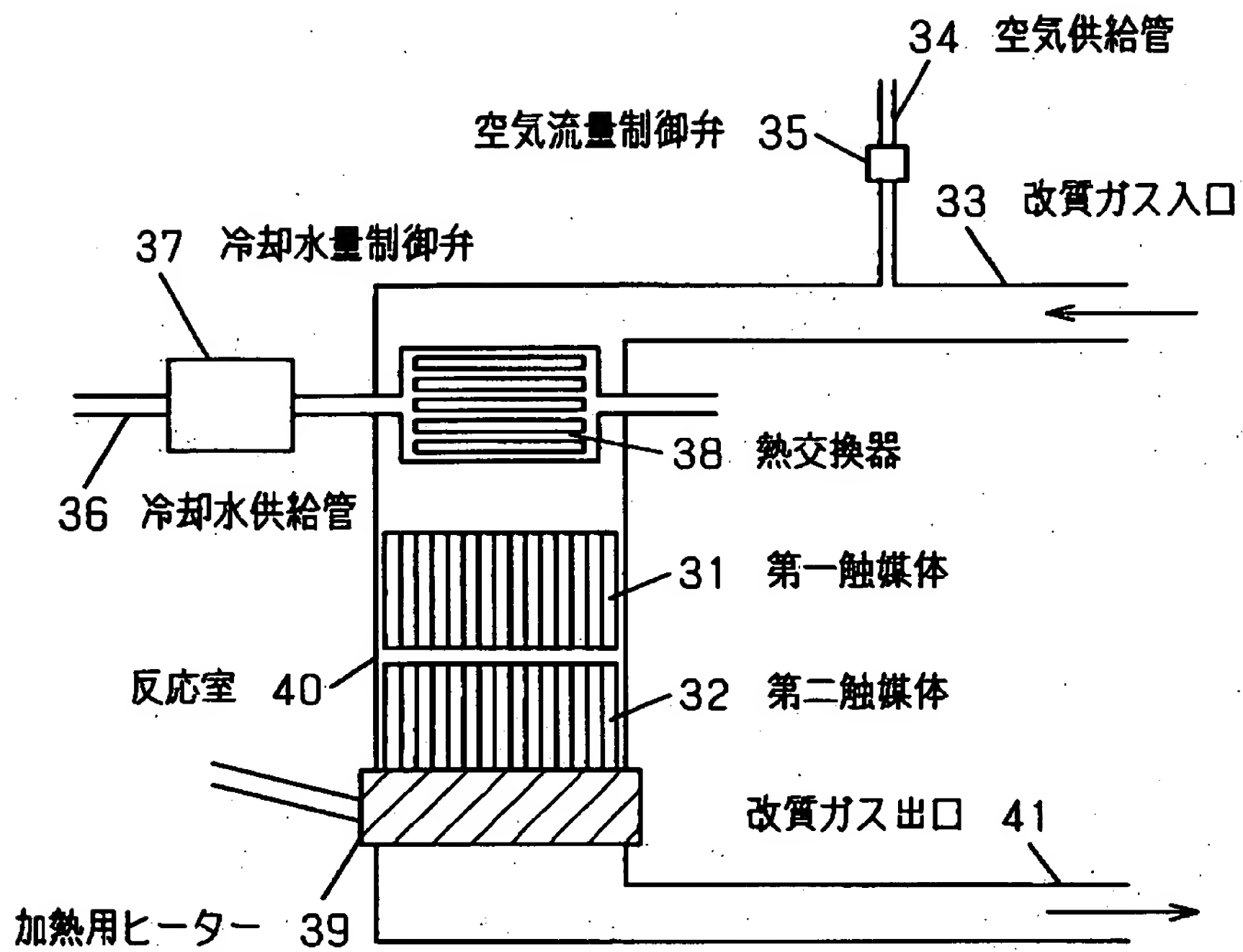
【図3】



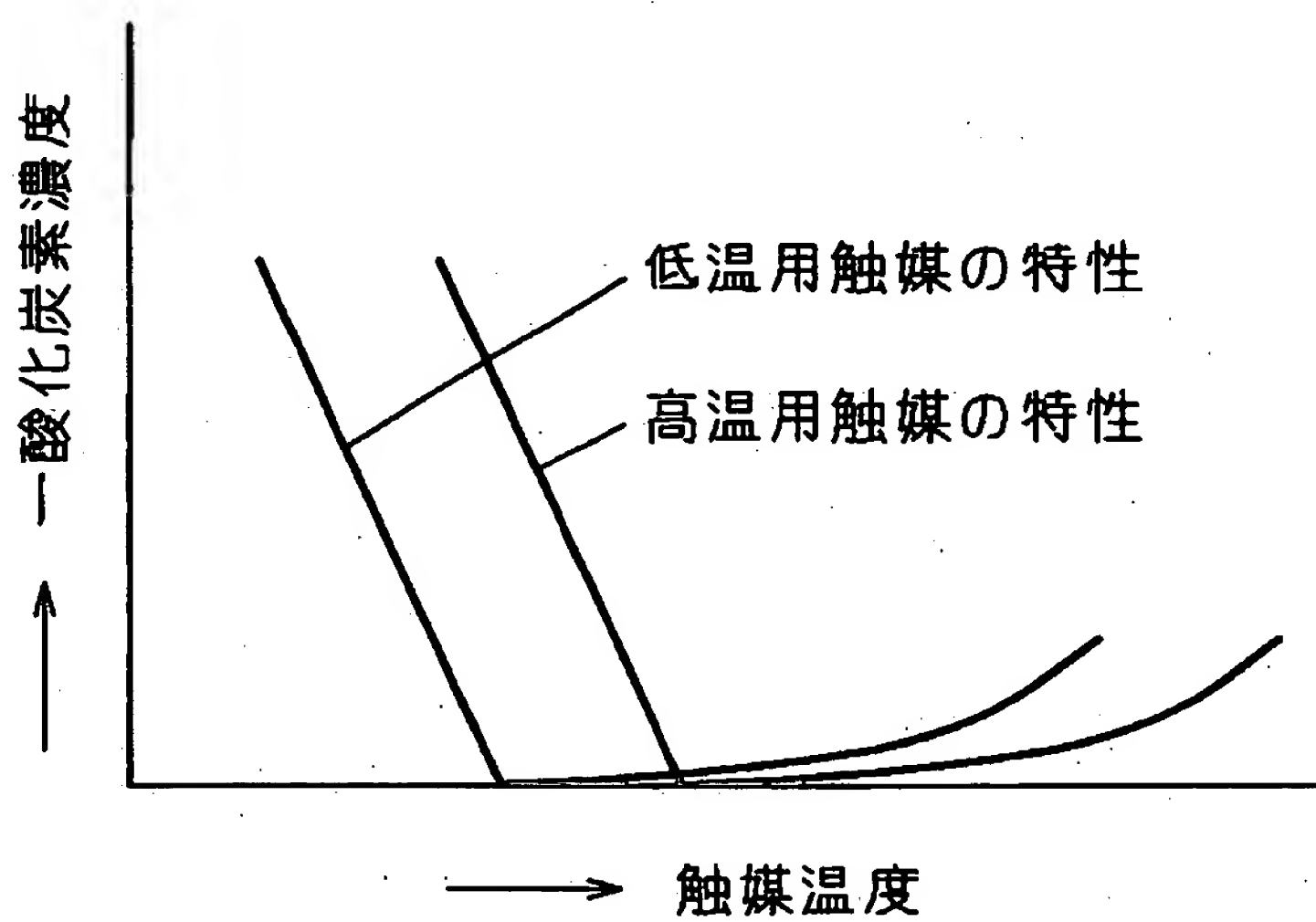
【図 4】



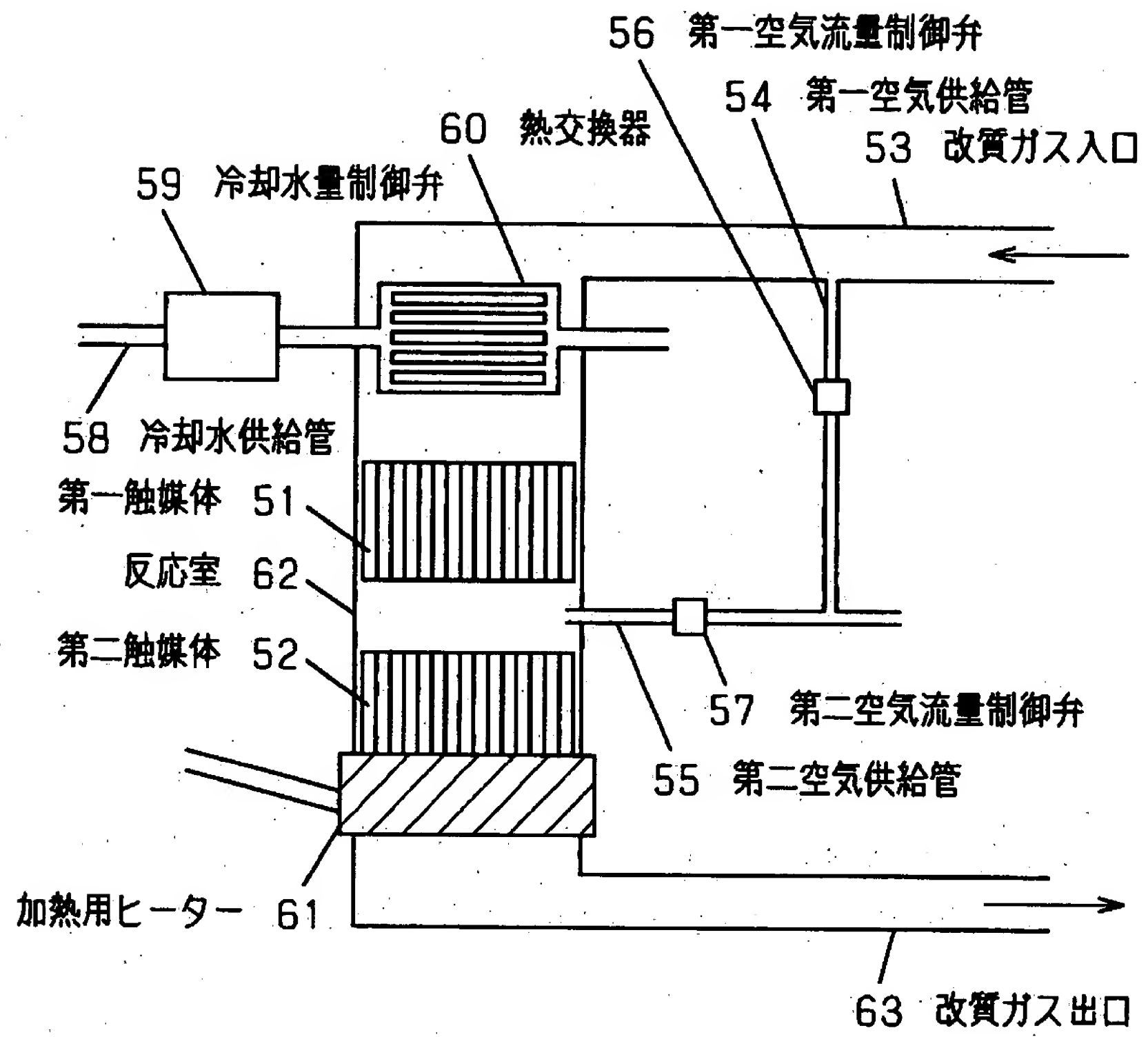
【図 5】



【図 6】



【図 7】





【書類名】 要約書

【要約】

【課題】 二酸化炭素と微量の一酸化炭素を含み、水素を主成分とする改質ガス中の一酸化炭素を高効率、かつ安定に酸化除去すること。

【解決手段】 改質ガスの流れ方向に対して触媒体の上流側に、触媒体もしくは改質ガスを冷却する冷却手段を備えるとともに、触媒体下流部を加熱する加熱手段を有する。

【選択図】 図1

【書類名】 職権訂正データ  
【訂正書類】 特許願

<認定情報・付加情報>

【特許出願人】

【識別番号】 000005821

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地

【氏名又は名称】 松下電器産業株式会社

【代理人】 申請人

【識別番号】 100078204

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006 松下電器産業株式  
会社内

【氏名又は名称】 滝本 智之

【選任した代理人】

【識別番号】 100097445

【住所又は居所】 大阪府門真市大字門真1006番地 松下電器産業  
株式会社 知的財産権センター

【氏名又は名称】 岩橋 文雄

出願人履歴情報

識別番号 [000005821]

1. 変更年月日 1990年 8月28日  
[変更理由] 新規登録  
住 所 大阪府門真市大字門真1006番地  
氏 名 松下電器産業株式会社